

Kompozyty polimerów biodegradowalnych z nanonapełniaczem proszkowym

Przedmiotem wynalazku są kompozyty polimerów biodegradowalnych z nanonapełniaczem proszkowym.

Ze względu na stawiane coraz ostrzejsze wymagania proekologiczne zaznaczył się ostatnio zdecydowany postęp w dziedzinie produkcji polimerów biodegradowalnych wytwarzanych z surowców odnawialnych pochodzenia naturalnego. Stanowią one nową grupę materiałów, przeznaczonych zwłaszcza na opakowania, o rosnącej tendencji rozwoju. Szczególną uwagę zwraca się na wykorzystanie w dziedzinie opakowań poli(kwasu mlekowego) zwanego polilaktydem (PLA) i skrobi termoplastycznej (TPS). Polilaktyd charakteryzują dobre właściwości mechaniczne, skrobię natomiast niska cena, dostępność, łatwość przetwarzania a oba polimery można funkcjonalizować metodą reaktywnego wylączania. Polimery te nie spełniają jednak wszystkich wymagań stawianych materiałom opakowaniowym. Termoplastyczna skrobia wykazuje słabe właściwości mechaniczne, niską barierowość dla tlenu i pary wodnej, a wyroby z niej wykonane mają małą trwałość i pamięć kształtu. Do wad polilaktydu jako materiału opakowaniowego należy zaliczyć małą odporność cieplną i względnie dużą przenikalność pary wodnej, a ponadto dużą sztywność i małą udarność w zakresie temperatury użytkowania spowodowaną względnie wysoką temperaturą zeszklenia.

Właściwości polimerów biodegradowalnych można modyfikować przez tworzenie kompozytów czy mieszanin polimerowych oraz stosując odpowiednie napełniacze, modyfikatory i/lub kompatybilizatory. Istotną zmianę właściwości fizycznych i przetwórczych polimerów umożliwia zwłaszcza zastosowanie napełniaczy o wymiarach cząstek w skali „nano”. Wprowadzenie zaledwie kilku procent nanonapełniacza do osnowy polimerowej zapewnia podobny, a nawet bardziej korzystny efekt poprawy właściwości kompozytu niż w przypadku wykorzystania konwencjonalnych napełniaczy, co wymaga użycia znacznych ich ilości (nawet kilkudziesięciu procent). Zastosowanie nanokompozytów, zwłaszcza bazujących na polimerach biodegradowalnych, pochodzenia naturalnego dotyczy głównie opakowań.

Obiecującą grupę biodegradowalnych materiałów opakowaniowych stanowią nanokompozyty na osnowie polilaktydu i termoplastycznej skrobi. Wśród znanych i stosowanych w przemyśle nanonapełniaczy duże znaczenie mają nanonapełniacze płytkowe w szczególności glinokrzemiany warstwowe jak np. montmorylonit. Jest to materiał dostępny w dużej ilości w przyrodzie, przyjazny dla środowiska, nie zawierający toksycznych elementów. Dlatego glinokrzemiany są najczęściej stosowane w nanokompozytach polilaktydu i skrobi, przeznaczonych przede wszystkim na opakowania produktów żywnościowych.

Jednakże w przypadku stosowania nanonapełniaczy płytkowych istnieje trudność uzyskania jednorodnej rozwarstwionej struktury ze względu na termodynamiczną niemieszalność nanonapełniacza i polimeru. Ponadto istnieje problem braku możliwości kontroli wymiarów cząstek zdyspergowanego nanonapełniacza wymaganych dla dobrych właściwości mechanicznych i użytkowych nanokompozytu.

W opisie patentowym US 2007203283 przedstawiono sposób wytwarzania biodegradowalnego nanokompozytu na osnowie mieszaniny polilaktydu (40-97% wag) i kopoliestru kwasu adypinowego (0,5 – 35 % wag). Jako nanonapełniacz stosuje się krzemionkę lub krzemian magnezu o wymiarach 20 – 500 nm w ilości 1-32 %, korzystnie 6%, i/lub talk o wymiarach cząstek 0,2 – 4 μm . Kompozyt przeznaczony jest do wytwarzania wyrobów metodą termoformingu, jak na przykład wyrobów jednorazowego użytku związanych z posiłkami jak talerze, sztućce, filiżanki, kubki itp.

W opisie patentowym WO 2008095874 opisano nanokompozyt na osnowie polilaktydu o podwyższonej odporności na palenie i poprawionych właściwościach mechanicznych. Kompozyt zawiera 40-70% polilaktydu, 20-50% CaSO₄, i 1-10% organicznie modyfikowanego glinokrzemianu.

Stwierdzono, że kompozyty na osnowie biodegradowalnych polimerów polilaktydu lub mieszaniny polilaktydu i termoplastycznej skrobi, ewentualnie z dodatkiem funkcjonalizowanego poliaktydu jako kompatybilizatora zawierające zdyspergowany nanonapełniacz sferyczny – nanokrzemionkę, także funkcjonalizowaną o zaprogramowanym kształcie i wymiarach cząstek, lub nanonapełniacz polimerowy hybrydowy, wykazują bardzo korzystne właściwości użytkowe: charakteryzują się większą sztywnością, a w przypadku zastosowania nanocząstek polimerowych hybrydowych przede wszystkim znacznym wzrostem udarności i mniejszą kruchością. Ponadto kompozyty wykazują zwiększoną odporność cieplną tj. większą stabilność termiczną w warunkach wysokotemperaturowego przetwórstwa na wyroby końcowe. Uzyskanie takich właściwości kompozytu jest możliwe przy bardzo małej zawartości nanocząstek bez konieczności stosowania dodatkowego uzupełniającego napełniacza. Zastosowanie małych ilości nanonapełniaczy według wynalazku daje pożądany efekt dzięki kompatybilności z osnową polimerową. W znanych ze stanu techniki kompozytach konieczne jest stosowanie dodatkowych składników dla uzyskania pożądanego efektu np. dodatkowych napełniaczy jak talk (pat. US 2007203283) czy siarczan wapnia (pat. WO 2008095874), lub hydrofobowych poliolefin zwiększających mieszalność z PLA (US 2008033093).

Kompozyty biodegradowalnych polimerów z nanonapełniaczem proszkowym, według wynalazku zawierają 75-99 części wagowych polilaktydu lub mieszaniny 60-85 części wagowych polilaktydu i 15-40 części wagowych termoplastycznej skrobi, oraz 5-20 części wagowych polilaktydu funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym i 1-10 części wagowych sferycznego nanonapełniacza o wymiarach nanocząstek od 30-120 nm, który stanowi krzemionka, także funkcjonalizowana, lub polimer hybrydowy o budowie core-shell, w którym rdzeń stanowi częściowo usieciowany polisiloksan a otoczkę polimer termoplastyczny.

Jako polilaktyd kompozyty według wynalazku korzystnie zawierają polilaktyd o temperaturze topnienia 210 °C.

Jako polilaktyd funkcjonalizowany kompozyty według wynalazku korzystnie zawierają polilaktyd szczepiony bezwodnikiem maleinowym, korzystnie użytym w ilości 1- 3 % wagowych w stosunku do polilaktydu.

Jako termoplastyczną skrobię kompozyty według wynalazku korzystnie zawierają termoplastyczną skrobię kukurydzianą.

Jako nanonapełniacz krzemionkowy kompozyty według wynalazku korzystnie zawierają sferyczną nanokrzemionkę otrzymaną metodą zol-żel.

Korzystnie nanokompozyty zawierają nanokrzemionkę o wąskim rozrzucie wymiarów cząstek w zakresie 30-120 nm.

Jako nanonapełniacz krzemionkowy kompozyty według wynalazku korzystnie zawierają sferyczną nanokrzemionkę funkcjonalizowaną aminosilanem lub glicydylometoksysilanem.

Jako sferyczny nanonapełniacz kompozyty według wynalazku korzystnie zawierają polimer hybrydowy o budowie core-shell, którego rdzeń stanowi częściowo usieciowany polisiloksan, a otoczkę termoplastyczny polimer metakrylowy, zwłaszcza poli(metakrylan metylu).

Biodegradowalne termoplastyczne kompozyty według wynalazku można wytwarzać jednoetapowo tj. PLA lub mieszaninę PLA ze skrobią termoplastyczną miesza się z nanonapełniaczem o określonej wielkości nanocząstek, przeprowadzając mieszaninę w stan uplastyczniony i poddaje się wytłaczaniu w dwuślimakowej wytłaczarce współbieżnej, w temperaturze 170-210 °C, przy szybkości obrotowej ślimaka około 100 min⁻¹. W przypadku zastosowania polimeru kompatybilizującego proces prowadzi się dwuetapowo: w etapie pierwszym PLA miesza się z bezwodnikiem maleinowym oraz z inicjatorem wolnorodnikowym, przeprowadzając mieszaninę w stan uplastyczniony w wytłaczarce i poddaje procesowi szczepienia w atmosferze azotu, korzystnie w temperaturze 170 - 210°C, przy szybkości obrotowej ślimaka korzystnie około 80 – 100 min⁻¹, a następnie otrzymany granulata w drugim etapie miesza się z PLA lub mieszaniną PLA z TPS i jednocześnie z nanonapełniaczem, przeprowadzając mieszaninę w stan uplastyczniony w wytłaczarce, wytłacza się w temperaturze 170 - 210°C, przy szybkości obrotowej ślimaka korzystnie około 150 – 200 min⁻¹ i granulkuje.

Biodegradowalne termoplastyczne kompozyty polilaktydu lub polilaktydu i termoplastycznej skrobi z nanocząstkami hybrydowymi polimerowymi core-shell lub krzemionkowymi, w porównaniu do czystych polimerów polilaktydu i

termoplastycznej skrobi, lub ich mieszaniny, charakteryzują się znacznie większym modułem sprężystości przy zginaniu i rozciąganiu, podwyższoną udarnością i odpornością cieplną oraz zbliżoną wytrzymałością na rozciąganie i zginanie. Wzrost udarności i właściwości mechanicznych jest związany z rodzajem i zawartością zastosowanego nanonapełniacza tj. polimerowego lub krzemionki, a w przypadku tej ostatniej z rodzajem grup funkcyjnych i rozmiarem nanocząstek oraz obecnością kompatybilizatora. Nanokompozyty polilaktydu charakteryzują się niższą o 1- 5 °C temperaturą zeszklenia w porównaniu do czystego polimeru, zależną od ilości i rodzaju nanonapełniacza, (stwierdzone na podstawie badań dynamiczno-termomechanicznych (DMA) i skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), co wskazuje na pewien stopień powinowactwa nanonapełniacza i biodegradowalnej osnowy polimerowej. Kompozyty zawierające nanonapełniacze według wynalazku wykazują wyższą udarność niż czysty polilaktyd w zakresie temperatur użytkowania.

Szczególnie nieoczekiwanie wysoką udarność wykazują kompozyty zawierające polimerowy nanonapełniacz hybrydowy, co związane jest z jego strukturą core-shell. Poli(metakrylan metylu) stanowiący otoczkę nanocząstek pełni funkcję kompatybilizatora w kompozycie i powoduje dobrą mieszalność z osnową polimerową.

Kompozyty polilaktydu zawierające 1-7% nanocząstek core-shell wykazują ponad 30%-owy wzrost udarności (udarność bez karbu kompozytu z 3% nanocząstek wynosi 21 kJ/m², zaś samego polilaktydu 16 kJ/m².) Jeszcze wyższą udarność mają kompozyty zawierające dodatkowo polilaktyd funkcjonalizowany bezwodnikiem maleinowym (23 kJ/m²), zwiększony moduł sprężystości przy rozciąganiu wynoszący powyżej 3900 MPa i około 3700 MPa dla tej samej zawartości nanocząstek core-shell i 3530 MPa dla czystego polilaktydu. Wzrostowi udarności nanokompozytów polilaktydu towarzyszy obniżenie temperatury zeszklenia o 1-5 °C.

Kompozyty na osnowie mieszaniny polilaktydu i termoplastycznej skrobi kukurydzianej zawierające nanocząstki polimerowe hybrydowe typu core-shell oraz polilaktyd funkcjonalizowany bezwodnikiem maleinowym charakteryzują się przede wszystkim większą elastycznością o czym świadczy mniejsza wartość modułu sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu ok. 2100 - 2500 MPa, a jednocześnie

większą udarnością (24 kJ/m²), zależną od zawartości cząstek core-shell w kompozycie.

Nieoczekiwany wzrost udarności kompozytów polilaktydu i polilaktydu w mieszaninie z termoplastyczną skrobią kukurydzianą zawierających nanonapełniacz proszkowy, zwłaszcza nanocząstki core-shell, znacznie rozszerza dziedziny zastosowań polilaktydu, charakteryzującego się dużą kruchością i małą udarnością w temperaturze użytkowania.

W przykładach ilustrujących wynalazek stosowano jako napełniacz: nanokrzemionkę otrzymaną sposobem według opisu patentowego PL 198188 i nanonapełniacz polimerowy hybrydowy core-shell otrzymany sposobem opisanym w polskim zgłoszeniu patentowym P-379411.

Nanokompozyty o składzie według wynalazku, otrzymane metodą mieszania, dyspergowania w stanie uplastycznionym a następnie wytłaczania oraz ich właściwości przedstawiono w przykładach zestawionych w tabelach 1-3.

Tabela 1. Skład i właściwości kompozytów polilaktydu (PLA) zawierających nanonapełniacz hybrydowy polimerowy core-shell, także z udziałem polilaktydu funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym (PLA-g-MAH).

Skład kompozytu PLA	Jednostka	Przykład					
		PLA	I	II	III	IV	V
Core-shell	%	-	1	3	5	7	3
PLA-g-MAH	%	-	-	-	-	-	20
Właściwości							
Napężenie przy zerwaniu	MPa	56	55	55	57	54	54
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu	%	4	4	4	3	3	3
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	65	61	52	61	58	57
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	3535	3976	3715	3841	3703	3921
Wytrzymałość na zginanie	MPa	94	98	99	96	88	74
Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	3323	3389	3411	3407	3205	3126
Udarność bez karbu	kJ/m ²	16	20	21	21	22	23
Temperatura ugięcia pod obciążeniem	°C	48	53	53	52	51	52

Tabela 2. Skład i właściwości kompozytów polilaktydu zawierających funkcjonalizowaną nanokrzemionkę zawierającą grupy aminowe (SGS-A) i epoksydowe (SGS-E) także z udziałem polilaktydu funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym (PLA-g-MAH)

Skład kompozytu PLA	Jednostka	Przykład				
		PLA	VI	VII	VIII	IX
PLA-g-MAH	%	-	-	20	-	20
SGS-A 41nm	%	-	3	3	-	
SGS-E 38 nm	%	-	-	-	3	3
Właściwości						
Napężenie przy zerwaniu	MPa	56	52	53	54	54
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu	%	4	3	3	3	4
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	65	55	55	53	60
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	3535	3684	3685	3837	3862
Wytrzymałość na zginanie	MPa	94	92	90	91	91
Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	3323	3570	3492	3586	3554
Udarność bez karbu	kJ/m ²	16	19	18	17	18
Temperatura ugięcia pod obciążeniem.	°C	48	52	52	50	50

Tabela 3. Skład i właściwości kompozytów polilaktyd/termoplastyczna skrobia kukurydziana/polilaktyd funkcjonalizowany bezwodnikiem ftalowym (PLA/TPS-K/PLA-g-MAH) zawierających nanonapełniacz hybrydowy polimerowy typu core-shell

Skład kompozytu	Jednostka	Przykład				
		PLA	X	XI	XII	XIII
PLA	%	100	60	60	60	60
TPS		-	30	30	30	30
PLA-g-MAH	%	-	10	10	10	10
Nanocząstki core-shell	MPa	-	3	5	7	9
Właściwości						
Napężenie przy zerwaniu	MPa	56	44	40	41	40
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu	%	4	2	3	3	4
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	65	46	45	44	41
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	3535	3212	2673	2691	2521
Wytrzymałość na zginanie	MPa	93,6	73	65	64	60
Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	3323	2773	2390	2411	2166
Udarność bez karbu	kJ/m ²	16	12	21	25	29

Kompozyty biodegradowalnych polimerów z nanonapełniaczem proszkowym według wynalazku a także wyroby wykonane z tych kompozytów ulegają całkowitej degradacji w środowisku naturalnym i są przydatne do recyklingu organicznego. Kompozyty według wynalazku charakteryzują się polepszonymi właściwościami mechanicznymi, cieplnymi i reologicznymi co wpływa na wysoką stabilność termiczną w warunkach wysokotemperaturowego przetwórstwa. Kompozyty mogą być przetwarzane każdą ze znanych metod przetwórstwa termoplastów tj. metodą wtryskiwania - na detale przydatne dla cateringu, wytłaczania - na folie, torby spożywcze, ogrodnicze, dreny oraz metodą wytłaczania na płyty przeznaczone do termoformowania takich detali jak: filiżanki, kubki, talerze i inne wyroby dla gastronomii typu „fast food”.

LEONMOCNIK INSTYTUT
Chemii Przemysłowej
RZECZNIK PATENTOWY
Anna Królikowska
mgr Anna Królikowska